

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Hiroshi TAKEI, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: HEAT CONDUCTIVE SILICONE RUBBER COMPOSITE SHEET

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number \_\_\_\_\_, filed \_\_\_\_\_, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):  
Application No. \_\_\_\_\_ Date Filed \_\_\_\_\_
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-292209	October 4, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number \_\_\_\_\_  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. \_\_\_\_\_ filed \_\_\_\_\_; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) \_\_\_\_\_  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

Customer Number

**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年10月 4日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-292209

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-292209 ]

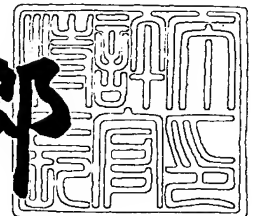
出 願 人  
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009615

【書類名】 特許願

【整理番号】 P011341-0

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 25/20

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 武井 博

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 鈴木 章央

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3 - 6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

【電話番号】 03-3219-6741

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043579

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱伝導性シリコンゴム複合シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中間層および該中間層の両面に積層された一対の外層を有し、

(A) 中間層は、耐熱性かつ電気絶縁性の合成樹脂フィルム層であり、

(B) 外層は、(a)オルガノポリシロキサン、(b)硬化剤、(c)熱伝導性充填剤、並びに、(d)エポキシ基、アルコキシ基、ビニル基、および式： $\equiv \text{SiH}$ で表わされる基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能性基を有するケイ素化合物系接着性付与剤を含む組成物を硬化させてなるシリコンゴム層である、積層構造体を含むことを特徴とする熱伝導性シリコンゴム複合シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に発熱性電子部品と放熱フィン等の放熱部品との間に介装される放熱部材として好適な熱伝導性シリコンゴム複合シートであって、電気絶縁性ととともに熱伝導性が良好であり、また、強度および柔軟性に富んだ熱伝導性シリコンゴム複合シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、パワートランジスタ、MOSトランジスタ、FET、サイリスタ、整流器、トランス等の発熱性電子・電気部品の放熱部材用に電気絶縁性の熱伝導性材料が用いられている。例えば、シリコンゴム等の合成ゴムに、酸化ベリリウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等の金属酸化物粉末を配合したもの（特開昭47-32400号参照）や、シリコンゴムに窒化ホウ素を配合し網目状の絶縁材で補強したもの（実開昭54-184074号参照）等が挙げられる。

【0003】

また、上記放熱部材の熱伝導性をより向上させるための一つ的手段として、そ

の厚みをできるだけ薄くすることが考えられる。しかし、その厚みをあまりに薄くすると放熱部材の強度、耐久性または電気絶縁性が損なわれるという問題を生じる。この問題点を改良するものとして、中間層に芳香族ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンナフタレート等の耐熱性、電気絶縁性及び機械的強度に富むフィルムを用い、外層に酸化ベリリウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等を配合した熱伝導性および電気特性に優れたシリコーンゴム層を配した多層構造体とすることが提案されており、例えば、特公平2-24383号公報には、酸化アルミニウム等を所定量配合したポリイミド（アミド）フィルムを中間層とし、該中間層の両面に一对の外層として、酸化アルミニウム等を配合したシリコーンゴム層を配置した少なくとも三層からなる積層体を有する熱伝導性の電気絶縁部材が記載されている。

## 【 0 0 0 4 】

しかし、これらの多層構造を有する熱伝導電気絶縁部材には、外層部のシリコーンゴム層と、中間層の芳香族ポリイミド等のフィルムとの接着性が不安定で、経時的に層間剥離を生じやすく、耐久性に欠けるという問題点があった。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、電気絶縁性および熱伝導性が良好であり、また、強度および柔軟性に富んだ熱伝導性シリコーンゴム複合シートであって、特に、層間の接着性に優れたシリコーンゴム複合シートを提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 0 6 】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明は、

中間層および該中間層の両面に積層された一对の外層を有し、

(A) 中間層は、耐熱性かつ電気絶縁性の合成樹脂フィルム層であり、

(B) 外層は、(a)オルガノポリシロキサン、(b)硬化剤、(c)熱伝導性充填剤、並びに、(d)エポキシ基、アルコキシ基、ビニル基、および式： $\equiv \text{SiH}$ で表わされる基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能性基を有するケイ素化合

物系接着性付与剤を含む組成物を硬化させてなるシリコンゴム層である、積層構造体を含むことを特徴とする熱伝導性シリコンゴム複合シートを提供する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、詳細に説明する。

【 0 0 0 8 】

[ (A) 中間層 ]

本発明の複合シートの中間層としては、耐熱性および電気絶縁性に優れた柔軟で機械的強度が高い合成樹脂フィルムであれば、特に限定されず、公知のものを全て用いることができる。

【 0 0 0 9 】

この合成樹脂フィルムの厚さは、通常、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲である。前記厚さが、厚すぎると本発明の複合シートの熱伝導性に支障が生じることとなり、逆に薄すぎると中間層として発揮すべき強度が不足し、また、耐電圧特性が劣化して、電気絶縁性能が不十分となる場合がある。

【 0 0 1 0 】

該中間層として用いられるフィルムの原料である合成樹脂としては、例えば、芳香族ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエチレンナフタレート等からえられたフィルムを挙げることができる。また、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) またはテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体製のフィルムを用いることができるが、前記フッ素系ポリマーの場合は、フィルム表面を、金属Na/ナフタレン系処理液を用いて化学エッチング処理を施すことが、接着性の向上の点から好ましい。

【 0 0 1 1 】

これらのフィルムは、融点が $200^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $250^{\circ}\text{C}$ 以上であれば、耐熱性に優れ、機械的強度の低下や熱変形がないので、好適である。

前記フィルムの好適例としては、例えば、融点が $250^{\circ}\text{C}$ 以上の耐熱性フィルムとして、芳香族ポリイミド系：カプトン（商品名、東レデュポン(株)製）、アビ

カル（商品名、鐘淵化学工業(株)製）、ユーピレックス（商品名、宇部興産(株)製）；芳香族ポリアミド系：アラカミ（商品名、旭化学工業(株)製）；ポリエチレンナフタート系：テオネックス（商品名、帝人デュポンフィルム(株)製）が挙げられ、また、融点が300℃以上の耐熱性フィルムとして、両面が金属Na/ナフタレン系処理液を用いて化学エッチング処理されたPTFE系フィルム：ニトフロン902UL（商品名、日東電工(株)製）が挙げられる。

## 【0012】

## 〔(B) 外層〕

本発明の複合シートに含まれる外層は、(a)オルガノポリシロキサン、(b)硬化剤、(c)熱伝導性充填剤、並びに、(d)エポキシ基、アルコキシ基、ビニル基、および式： $\equiv \text{SiH}$ で表わされる基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能性基を有するケイ素化合物系接着性付与剤を含む組成物を硬化させてなるシリコーンゴム層である。この(B)層の厚さは、本発明の複合シートの適用形態・適用対象により、設定することができ、特に制限されないが、通常、30～800  $\mu\text{m}$ 、好ましくは50～400  $\mu\text{m}$ 程度の範囲とするのがよい。概して、前記厚さが薄すぎると電子部品への形状追随性が悪くなることから、熱伝導性が悪くなるという傾向があり、また、厚すぎると熱伝達特性が損なわれるという傾向があり、いずれにしても好ましくない。

## 【0013】

## ＜(a)オルガノポリシロキサン＞

(a)成分のオルガノポリシロキサンは、平均組成式： $\text{R}^1_a \text{SiO}_{(4-a)/2}$ （式中、 $\text{R}^1$ は同一または異なる置換または非置換の炭素原子数1～10、好ましくは1から8の1価炭化水素基を表わし、 $a$ は1.90～2.05の正数である）で表わされるものである。

## 【0014】

上記 $\text{R}^1$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベン



ジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基等が挙げられる。

## 【 0 0 1 5 】

この(a)成分のポリオルガノシロキサンとしては、一般的には、主鎖がジメチルシロキサン単位からなるもの、または、前記主鎖のメチル基の一部がビニル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等で置き換えられたものが好ましい。また、その分子鎖末端が、トリオルガノシリル基または水酸基で封鎖されたものとすればよく、前記トリオルガノシリル基としては、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、トリビニルシリル基等が例示される。

## 【 0 0 1 6 】

また、(a)成分の重合度は、通常、200～12,000、好ましくは200～10,000の範囲とし、オイル状であってもガム状であってもよく、成形方法等にしたがって選択すればよい。

## 【 0 0 1 7 】

下記(b)成分の硬化剤が、オルガノハイドロジェンポリシロキサンおよび白金系触媒を含む付加反応硬化型のものである場合、(a)成分のポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子結合アルケニル基を1分子中に2個以上、好ましくは3個以上有するオルガノポリシロキサンである。ケイ素原子結合アルケニル基の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる。また、ケイ素原子に結合する上記アルケニル基としてはビニル基が好ましい。アルケニル基は、分子鎖末端および／または側鎖にあればよく、少なくとも1個のアルケニル基が分子鎖末端のケイ素原子に結合していることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

この場合の具体例としては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサ

ン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン等を挙げることができる。これらは1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。

## 【 0 0 1 9 】

下記(b)成分の硬化剤が有機過酸化物である場合、(A)成分のオルガノポリシロキサンは、特に限定されないが、1分子中に少なくとも2個の上記アルケニル基を有するものが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

この場合の具体例としては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ポリメチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

## 【 0 0 2 1 】

## &lt;(b)硬化剤&gt;

(B)成分がヒドロシリル化反応硬化剤である場合、前記硬化剤は、1分子中にケイ素原子結合水素原子を平均2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと白金系触媒からなるものである。前記オルガノハイドロジェンポリシロ

キサンは、アルケニル基を有する(a)成分に付加反応する架橋剤として機能するものである。

#### 【 0 0 2 2 】

このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの具体例としては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。

#### 【 0 0 2 3 】

本組成の複合シートの外層を構成する組成物において、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの含有量は、通常、(a)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が、通常、0.1~4.0モル、このましくは0.3~2.0モルとなる量である。本成分の含有量が少なすぎると得られるシリコーンゴム組成物が十分に硬化しなくなることがあり、一方、多すぎると得られるシリコーンゴムが非常に硬質となり、表面に多数のクラックを生じたりすることがある。

#### 【 0 0 2 4 】

オルガノハイドロジェンポリシロキサンとともに用いられる白金系触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体等が挙げられる。本組成物において、白金系触媒の含有量は、特に限定されず、触媒としての有効量でよいが、(a)成分に対して本成分中の白

金金属が重量単位で、通常、0.01～1,000 ppmとなる量であり、好ましくは、0.1～500 ppmとなる量である。本成分の含有量が少なすぎると得られるシリコーンゴム組成物が十分に硬化しなくなることがあり、一方、多量に使用しても得られるシリコーンゴム組成物の硬化速度は向上せず、経済的に不利となることがある。

## 【 0 0 2 5 】

(b)成分の硬化剤が有機過酸化化物である場合、前記有機過酸化化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート等が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。この有機過酸化化物の添加量は、上記(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して、通常、0.1～5重量部の範囲内となる量であることが好ましい。

## 【 0 0 2 6 】

## &lt;(c)熱伝導性充填剤&gt;

(c)成分の熱伝導性充填剤としては、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素等の無機粉末が、好適に例示される。これらは、1種単独でも2種以上を組合わせても使用することができる。

この(c)成分の平均粒子径は、通常、50  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは20  $\mu\text{m}$ 以下のものとするのがよい。

## 【 0 0 2 7 】

また、この(c)成分の配合量は、(a)成分100重量部に対して、通常、100～1,800重量部、好ましくは200～1,600重量部の範囲である。前記配合量が少なすぎると外層の熱伝導性が不十分なものとなり、一方、多すぎると(c)成分の組成物中への均一な配合が困難なものとなるとともに成形加工性が悪いものになってしまう。

## 【 0 0 2 8 】

## &lt;(d)ケイ素化合物系接着性付与剤&gt;

本(d)成分は、本発明の熱伝導性シリコーンゴム複合シートを特徴づける重要

な成分であり、この成分を外層を構成するシリコンゴム組成物中に配合することにより、(A) 中間層の合成樹脂フィルムと (B) 外層のシリコンゴム層とが互いに強固な接着性を示し、層間剥離を生じることなく、経時的にも耐久性に優れたものとすることができる。また、(A) 中間層の合成樹脂フィルムに対して、接着性向上を目的としたプライマー処理工程を省略することができるので、複合シート製造工程の簡略化が図られ、更に、プライマー層を有しないことから、熱伝導性が低減しない複合シートを得ることができる。

## 【 0 0 2 9 】

この(d)成分のケイ素化合物系接着性付与剤は、エポキシ基、アルコキシ基、ビニル基および式： $\equiv \text{SiH}$ 基で表わされる基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能性基を有するケイ素化合物であることが必要とされる。特に、1分子中に前記官能性基を2個以上有するケイ素化合物であるものが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

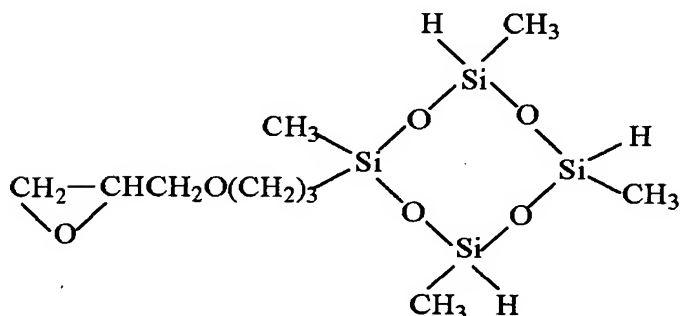
この(d)成分の配合量は、(a)成分100重量部に対して、通常、0.1～3.0重量部、好ましくは0.5～2.0重量部の範囲とするのがよい。前記配合量が少なすぎれば、接着性付与効果が発揮されず、また、多すぎると機械的特性が損なわれるという問題を生じるので好ましくない。

## 【 0 0 3 1 】

このような官能基を有するケイ素化合物としては、具体的には、下記のを例示することができる。但し、下記のものに限定されるものではない。

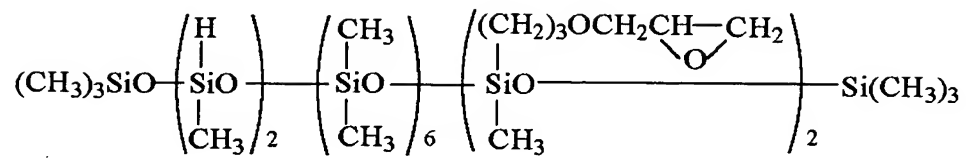
## 【 0 0 3 2 】

## 【 化 1 】



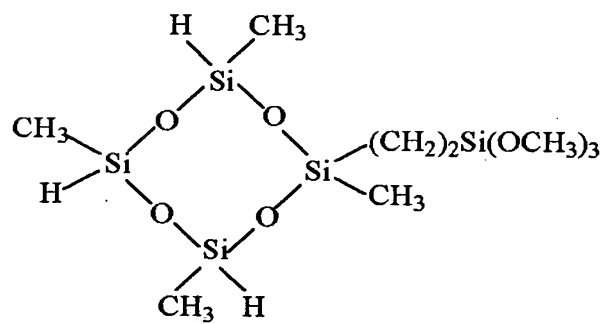
【0033】

【化2】



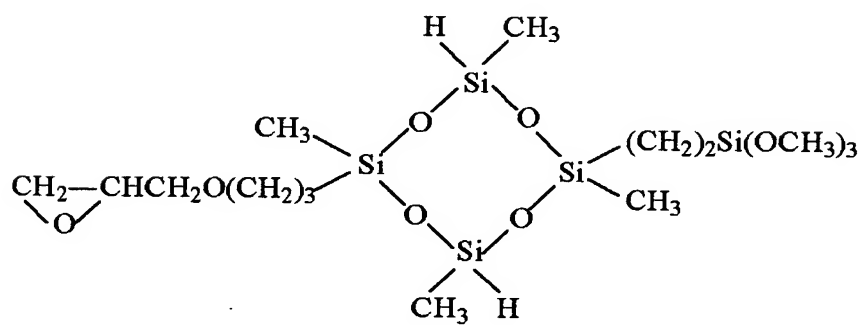
【0034】

【化3】



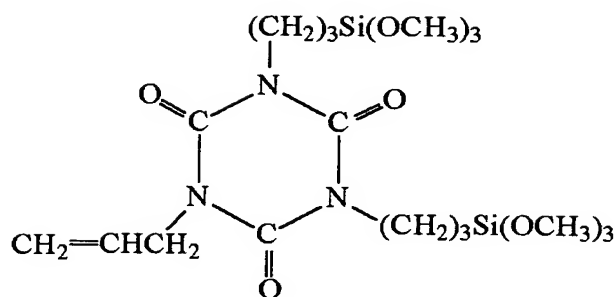
【0035】

【化4】



【0036】

【化 5】



これらは、1種単独でも2種以上組合わせても使用することができる。

【0037】

〔熱伝導性複合シートの製造〕

＜（B）外層用のコーティング組成物の調製＞

先ず、上記(a)成分のオルガノポリシロキサンと(C)成分の熱伝導性充填剤とを、ニーダ、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサー、品川ミキサー等の混合機を用いて、必要に応じ100℃以上程度の温度に加熱しつつ、混練りする。この混練り工程で、所望により、外層の熱伝導性能を損なわない範囲内で、フュームドシリカ、沈降性シリカ等の補強性シリカ；シリコーンオイル、シリコーンウェッター等；白金、酸化チタン、ベンゾトリアゾール等の難燃剤等を添加・混合してもよい。

【0038】

混練り工程で得られた均一混合物を、室温に冷却した後、ストレーナー等を通して濾過し、次いで、2本ロール、品川ミキサー等を用いて、前記混合物に所要量の(d)成分の接着性付与剤、更に(b)成分の硬化剤を添加して、再度、混練りする。この再度の混練り工程で、所望により、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のアセチレン化合物系付加反応制御剤、有機顔料、無機顔料等の着色剤、酸化鉄、酸化セリウム等の耐熱性向上剤等を添加・混合してもよい。

【0039】

この再度の混練り工程で得られた外層用組成物を外層用コーティング剤として、直接、次工程に供してもよいが、必要に応じて、更にトルエン等の溶剤を加え

て、プラネタリーミキサー、ニーダー等の攪拌機に投入して混合して、外層用コーティング剤としても差し支えない。

【0040】

#### <コーティング工程>

上記工程により得られた外層用コーティング剤を、上記（A）の中間層となる合成樹脂フィルムの両面に、逐次、乾燥炉、加熱炉および巻き取り装置を備えたナイフコーター、キスコーター等のコーティング装置を用いて、連続的に所定の一定の厚さにコーティングした後、溶剤等を乾燥・蒸散させ、付加反応硬化型の場合は、80～200℃、好ましくは100～150℃程度に、また、過酸化物硬化型の場合は、100～200℃、好ましくは110～180℃程度に、加熱して架橋・硬化させることにより、優れた熱伝導性、電気絶縁性、機械的強度、柔軟性、耐熱性、および耐久性を有する本発明の熱伝導性シリコーンゴム複合シートを得ることができる。

【0041】

なお、本発明の熱伝導性シリコーンゴム複合シートは、もとより三層の積層体に限定されず、所望により、上記（A）層と（B）層とを、例えば、（B）/（A）/（B）/（A）/（B）の5層積層構造としてもよく、また、別途、ガラスクロス、グラファイトシート、アルミホイル等の層を含むものとしてもよい。

【0042】

#### 【実施例】

以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【0043】

#### 【実施例1】

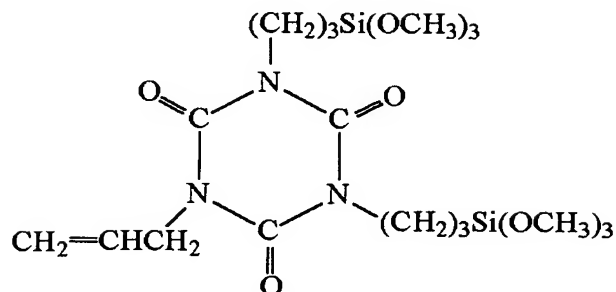
（a）平均重合度8,000のジメチルビニルシロキシ基で両末端を封止したジメチルポリシロキサン100重量部、および（c）熱伝導性充填剤として平均粒径4 μmの酸化アルミニウム粉末：AL-24（商品名、昭和電工（株）製）750重量部をバンバリーミキサーにて室温で40分混練りし、次いで100メッシュのストレーナーにて濾過後、2本ロールを用いて、この（a）+（c）の混合物100重量部に、（d）接着付



与剂として下記構造式：

【 0 0 4 4 】

【化6】



ること以外は、実施例 1 と同様にして、熱伝導性シリコンゴム複合シートを作製した。

【 0 0 4 8 】

〔実施例 3〕

芳香族ポリイミド系フィルム（商品名：カプトン 1 0 0 H、東レデュポン（株）製、厚さ：25  $\mu$  m）に代えて、ポリエチレンナフタレート系フィルム（商品名：テオネックス、帝人デュポンフィルム（株）、厚さ：25  $\mu$  m）を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、熱伝導性シリコンゴム複合シートを作製した。

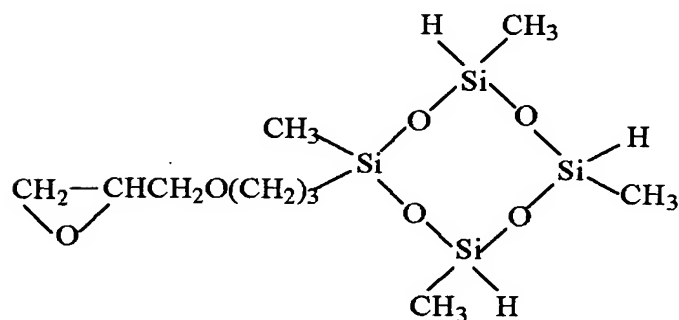
【 0 0 4 9 】

〔実施例 4〕

(a) 25℃における粘度が600  $\text{mm}^2/\text{s}$  (600cSt) のジメチルビニルシロキサン基で両末端を封止したジメチルポリシロキサン100重量部、(c1) 熱伝導性充填剤として平均粒径4  $\mu$  mの酸化アルミニウム粉末：AL-24（商品名、昭和電工（株）製）280重量部、および(c2) 平均粒子径16  $\mu$  mの球状酸化アルミニウム粉末：AS-30（商品名、昭和電工（株）製）420部を、プラネタリーミキサーにて室温で20分混練りし、100メッシュのストレーナーにて濾過して仕上げた後、更にこの(a) + (c1) + (c2) の混合物100重量部に、(d) 接着付与剤として下記構造式：

【 0 0 5 0 】

【化 7】

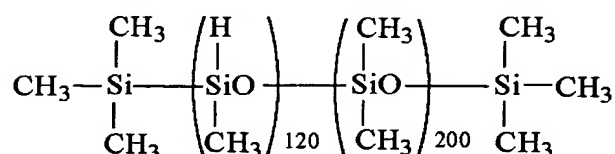


で表される官能基含有ケイ素化合物1.0重量部、(b1) 塩化白金酸のビニルシロキサン錯体（白金金属含有量：1重量%）0.35重量部を均一に配合し、次いで、付加反応制御剤として1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.06重量部を添加配合し

、更に(b2)下記構造式で表されるメチルヒドロジエンポリシロキサン (S i H 含有量：0.0050モル/g) 1.5重量部 (S i H/(a)中のビニル基 (モル比)：4.0) を均一に混合してシリコンゴム組成物を調整した。

【0051】

【化8】



次いで、上記で得られた混合物をコーティング剤として用い、先ず、両面が化学エッチング処理されたP T F E系フィルム：ニトフロン902UL (商品名、日東電工(株)製、厚さ：25 $\mu$ m) の片面にコーティング装置にてラインスピード：3.0m/分でコーティングし、硬化温度：180℃の条件で処理して、ゴム層の厚さが62.5 $\mu$ mになるように成形し、更に別の片面にも同様な方法にてコーティング、硬化処理を施して、全体の厚さが150 $\mu$ mの熱伝導性シリコンゴム複合シートを作製した。

【0052】

なお、表1に実施例1～4 および比較例1における(a)成分と(c)成分を含む組成物およびコーティング剤の組成を示した。表1中の「数」は、各々重量部を意味する。

【0053】

〔諸特性の評価手法〕

上記実施例1～4 および比較例1で作製した各複合シートについて、下記手法により諸特性を測定し、その測定結果を表1に示した。

【0054】

〔一般特性〕

・引張り強度 (M P a)、引裂き強度 (k N/m)、絶縁破壊電圧 (k V)：

JIS K 6249に準拠して測定した。

・耐電圧 (k V)

JIS C 2110に準拠して測定した。

【 0 0 5 5 】

・ 接着強度 (N / c m)

JIS K 6259に準拠して、180度剥離試験を行って、接着強度を測定した。なお、試験試料として、厚さ25  $\mu$  mのフィルムの片側の表面上に、肉厚1 m mの外層材をからなる層を形成した2層構造のものを作製した。

【 0 0 5 6 】

〔熱特性〕

・ 熱抵抗 (°C / W)

サンプルをヒートシンク（放熱部品）とTO-3 P型トランジスタの間に挟み（接触面積：約2.7 c m<sup>2</sup>）、直径3.0 m mのねじで固定（ネジ締め圧力：49.0  $\pm$  9.8 N（5  $\pm$  1 Kg f））した後、トランジスタに電力（10 W）をかける。10分経過後に、トランジスタの温度（T<sub>1</sub>）及びヒートシンクの温度（T<sub>2</sub>）を測定し、次式により熱抵抗を算出する。

$$\text{熱抵抗 (°C / W)} = (T_1 - T_2) / 10$$

【 0 0 5 7 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
中間層		ポリイミド系	ポリイミド系	ポリエステル系	PTFE 系	ポリイミド系
(a)+(c)	(a)オルガノポリシロキサン	100	100	100	100	100
混合物	(C)熱伝導性充填剤	750	750	750	700	750
コーティング剤	(a)+(c)	100	100	100	100	100
	(d)接着性付与剤	1.0	0.5	1.0	1.0	—
	(b)硬化剤	1.9	1.9	1.9	1.5*	1.9
	着色剤	0.4	0.4	0.4	—	0.4
特性	厚さ (μm)	150	150	150	150	150
	引張り強度(MPa)	46	45	51	48	45
	引裂き強度(KN/m)	60	60	84	65	60
	耐電圧 (KV)	9.5	9.9	9.5	9.8	9.0
	絶縁破壊電圧(KV)	12	13	12	12	11
	接着強度(N/cm)	39.2	36.3	41.2	40.2	7.8
		(破壊)	(破壊)	(破壊)	(破壊)	(剥離)
	熱抵抗 (°C/W)	0.64	0.65	0.65	0.65	0.66

(\*注：実施例 4 の (b) 硬化剤の量は、メチルヒドロジェンポリシロキサンの配合量である)

【0058】

#### 【発明の効果】

本発明の熱伝導性シリコーンゴム複合シートは、外層のシリコーンゴム層に熱伝導性充填剤が配合されており、良好な熱伝導性を有するのみならず、電気絶縁性および機械的強度に優れた合成樹脂フィルムを中間層として有することから、その補強効果により十分な強度と柔軟性を有し、発熱性電子・電気部品と放熱部品との間に介装される電気絶縁性の放熱部材として好適である。いかも、接着性付与剤を使用していることから、シリコーンゴム層と合成樹脂フィルム層との強

固な密着性が可能となり、その耐久性にも優れるという顕著な作用・効果を奏するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

本発明は、特に発熱性電子部品と放熱フィン等の放熱部品との間に介装される放熱部材として好適な熱伝導性シリコンゴム複合シートであって、電気絶縁性ととともに熱伝導性が良好であり、また、強度、柔軟性、および特に層間の接着性に優れた積層体構造の熱伝導性シリコンゴム複合シートを提供すること。

【解決手段】

中間層および該中間層の両面に積層された一対の外層を有し、

(A) 中間層は、耐熱性かつ電気絶縁性の合成樹脂フィルム層であり、

(B) 外層は、(a)オルガノポリシロキサン、(b)硬化剤、(c)熱伝導性充填剤、並びに、(d)エポキシ基、アルコキシ基、ビニル基、および式： $\equiv \text{SiH}$ で表わされる基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能性基を有するケイ素化合物系接着性付与剤を含む組成物を硬化させてなるシリコンゴム層である、積層構造体を含むことを特徴とする熱伝導性シリコンゴム複合シート。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 2 2 0 9
受付番号	5 0 2 0 1 4 9 7 4 4 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月 4日



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 6 0 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
氏 名	信越化学工業株式会社